

УДК 541.572.7:548.737

Т.У. БЕРЕСФОРД, К.С. ФРАМПТОН, ДЖ.Х. ГАЛЛ, Д.Д. МАК-НИКОЛ

**4-(2,4-ДИГИДРОКСИФЕНИЛ)-2,2,4-ТРИМЕТИЛХРОМАН:
ДИОЛЬНАЯ КОПИЯ СОЕДИНЕНИЯ ДИАНИНА**

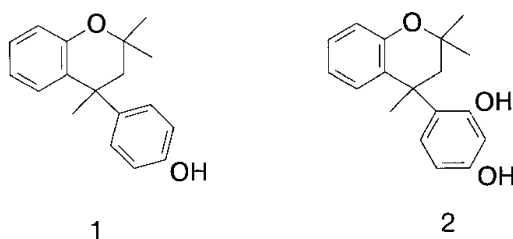
Указанный резорцин образует истинные клатраты, аналогичные тем, которые дает само соединение Дианина; клатрат этилацетата имеет пространственную группу $R\bar{3}$, $a = 27,222(3)$, $c = 10,727(2)$ Å и $Z = 18$ (хозяин). Одна из ОН-групп диола-хозяина участвует в образовании водородосвязанного кольца $[\text{OH}]_6$, в то время как другая образует водородную связь ОН...О (эфир) с соседней гексамерной ячейкой; эти ячейки уложены одна на другую (непрерывно) вдоль оси c . В противоположность соединению Дианина сублимация в вакууме не дает стабильную "пустую" клеточную форму, а приводит к самопроизвольному переходу к другой структуре, при этом несольватированный кристалл является орторомбическим, пространственная группа $P2_12_12_1$, $a = 9,9031(15)$, $b = 10,599(3)$, $c = 13,501(4)$ Å и $Z = 4$. Молекулы связаны водородными связями ОН...О (эфир) по принципу "голова—хвост", образуя бесконечные цепочки, направленные вдоль оси a . Две такие соседние параллельные цепи, связанные поворотной осью 2_1 вдоль оси a , образуют пару, объединенную с помощью межмолекулярных водородных связей типа ОН...О(Н) с участием обеих гидроксильных групп диола.

В 1914 г. русский химик А.П. Дианин сообщил [1] об открытии замечательного фенольного соединения 4-*n*-гидроксифенил-2,2,4-триметилхромана **1**, обладающего свойством образовывать стабильные кристаллические соединения включения [2]. Впоследствии выяснилось, что круг включенных молекул-гостей может быть очень широк [3], это привлекло внимание многих химиков, в результате чего появились исследования методами рентгенографии [4], ЯМР на ядрах ^{13}C с поперечной поляризацией и вращением под магическим углом [5], ЭПР [6], молекулярной механики [7], термодинамики [8], диэлектрической релаксации [9], фотохимическим методом [10], направленным (например) на изучение структуры хозяина, молекулярной подвижности и реакционной способности гостей в соединении Дианина **1**. В других исследованиях [11] было установлено, что определенные структурные модификации родительского соединения **1** приводят к образованию новых хозяев — изоморфных клатратов с пространственной группой $R\bar{3}$.

Во французском патенте [12] (о контроле производства смолы при полимеризации) сообщалось, что 4-(2,4-дигидроксифенил)-2,2,4-триметилхроман **2** образует кристаллические аддукты с соотношением компонентов хозяин—гость, как в **1**. Чтобы установить методом РСА возможность образования истинного ромбоэдрического клатрата с дополнительной водородной связью через ОН-группу в *meta*-положении к единственной гидроксильной группе в **1**, мы приготовили **2** по методике, описанной в литературе [12]; молекулярная структура установлена

на основе анализа методами ЯМР на ядрах ^1H и ^{13}C и масс-спектрометрии (см. Экспериментальную часть).

Ниже мы приводим данные рентгеноструктурного анализа для монокристалла этилацетатного соединения включения **2** и несольватированного **2**, полученного при сублимации в вакууме в результате перестройки структуры. Аддукт EtOAc **2** с отношением хозяин—гость около 6:1 получен путем высокоселективного включения гостя (что установлено также и для **1**) при перекристаллизации из примерно эквимолярной смеси EtOAc и толуола. Ранее из сравнения ИК спектров (таблетки KBr) EtOAc соединений включения **1** и **2** было показано, что аддукт EtOAc **2**, возможно, действительно истинный клатрат: в обоих спектрах наблюдаются $\nu(\text{C}=\text{O})$ связи гостя при 1748 см^{-1} , а область $\nu(\text{OH})$ для **2** полностью согласуется с образованием ромбоэдрического клатрата (см. Экспериментальную часть).



КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ЭТИЛАЦЕТАТНОГО КЛАТРАТА **2**

Этилацетатный аддукт **2** кристаллизуется в ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}$ с $a = 27,222(3)$, $c = 10,727(2)\text{ \AA}$ и $Z = 18$ (хозяин), параметры элементарной ячейки близки к значениям в изоморфной ячейке **1**: $a = 27,116(3)$, $c = 11,023(2)\text{ \AA}$ (для сравнения [4] здесь и ниже приводятся данные для CHCl_3 клатрата **1**).

Молекулярная конформация **2** в его EtOAc аддукте показана на рис. 1, а. Гетероциклическое кольцо **2** имеет конформацию полукресла, причем атомы C(2) и C(3) смещены от средней плоскости атомов O(1), C(9), C(10), C(4) соответственно на $+0,384(3)$ и $-0,317(3)\text{ \AA}$; соответствующие смещения [4] C(2) и C(3) в (более искаженной) конформации полукресла **1** равны $-0,28$ и $+0,46\text{ \AA}$. Короткий контакт $3,393(3)\text{ \AA}$ между атомами C(19) и C(16) в **2** является следствием конформации гетероциклического кольца.

Молекулярная упаковка в клатрате EtOAc **2** показана на рис. 2. Молекулы **2** подобно укладке молекул хозяина в клатратах **1** самоорганизуются в гексамеры, которые удерживаются вместе водородными связями ячеек $[\text{OH}]_6$; гексамеры уложены друг над другом вдоль c на рис. 2 по горизонтали. Атомы кислорода в $[\text{OH}]_6$, центрированные в точке с симметрией $\bar{3}$, образуют изогнутый гексагон со смещением на $+0,23\text{ \AA}$ от средней плоскости атомов кислорода (ср. с $+0,21\text{ \AA}$ в **1**). Длина водородной связи $\text{OH}\cdots\text{O}$ ячейки $[\text{OH}]_6$ в **2** равна $12,757(1)\text{ \AA}$. Между гексамерами образуется клетка с симметрией $\bar{3}$, содержащая разупорядоченную молекулу гостя EtOAc, которая на рис. 2 не показана.

Соседние гексамеры вдоль оси c связаны шестью водородными связями с вовлечением второй OH-группы и атома кислорода эфира молекулы **2** соседнего ассоциированного гексамера (рис. 3); длина этой водородной связи O(2)—H...O(1) равна $2,734(2)\text{ \AA}$, хотя гораздо менее линейна, чем в ячейке $[\text{OH}]_6$, (см. табл. 4а).

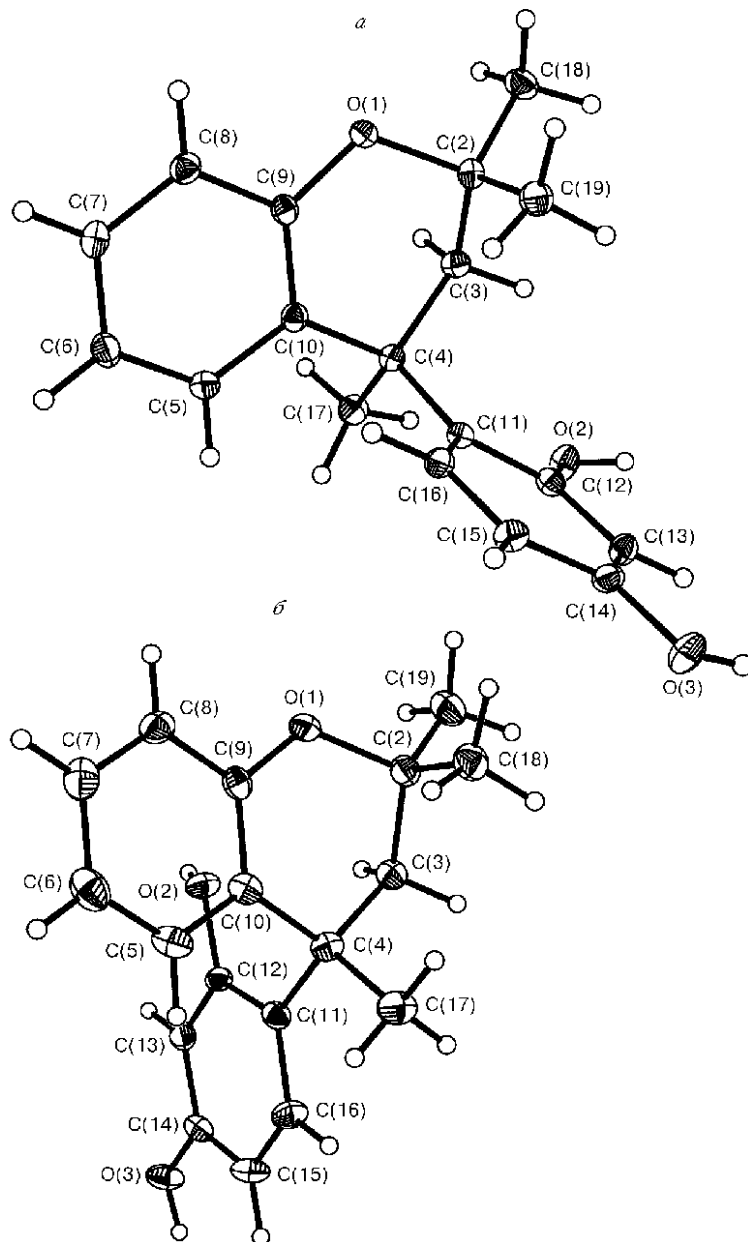


Рис. 1. Проекция, показывающие структуру и конформацию 4-(2,4-дигидроксифенил)-2,2,4-триметилхромана **2** в его ромбоэдрическом EtOAc клатрате (а) и образующемся в результате самопроизвольной перестройки структуры несольватированном орторомбическом кристалле (б)

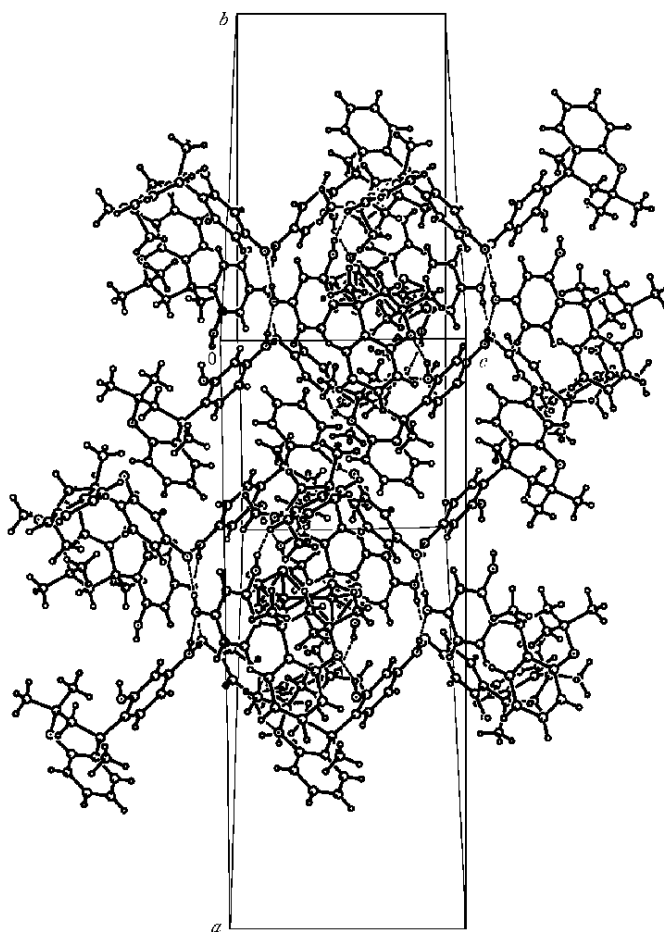


Рис. 2. Проекция, показывающая упаковку хозяина в клатрате EtOAc **2** (гость не изображен) и иллюстрирующая эффективность межколоночной упаковки. Колонны располагаются вдоль направления *c* по горизонтали

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НЕСОЛЬВАТИРОВАННОЙ ФОРМЫ **2**

Образующиеся при сублимации в результате самопроизвольного перехода к другой структуре несольватированные кристаллы **2** являются орторомбическими (пространственная группа $P2_12_12_1$). Эта ситуация противоположна случаю для **1**, где при сублимации образуется стабильная изоморфная форма с "пустыми клетками" [11, 13, 14] с пространственной группой $R\bar{3}$. Для того чтобы разобраться в таком различном поведении, интересно установить, насколько полно может быть удовлетворена способность к образованию водородных связей соединением **2** в несольватированном орторомбическом кристалле **2**. На рис. 1, б показана одна

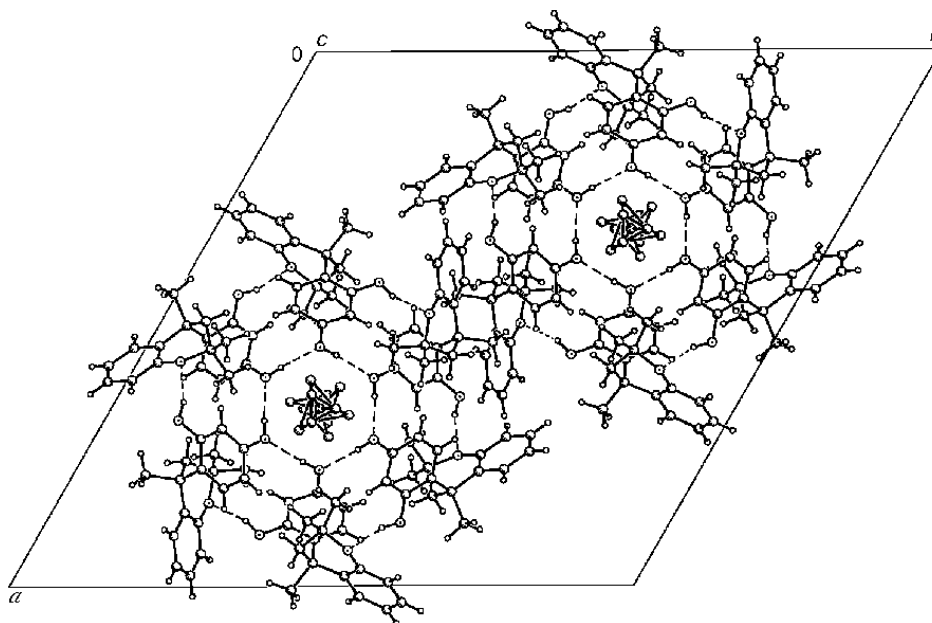


Рис. 3. Вид вниз вдоль c для EtOAc клатрата **2**, показывающий статистический беспорядок атомов молекулы гостя; три из $\text{OH}\dots\text{O}$ (эфир) водородных связей являются (наложенными друг на друга) гексамерами в направлении c и расположены выше, чем показаны на рисунке, и три гексамера расположены ниже

молекула **2**, приходящаяся на асимметричную ячейку (с фиксированной хиральностью в данном кристалле). При самопроизвольной перестройке структуры происходит заметное изменение конформации: гетероциклическое кольцо имеет конформацию конверта, причем атомы $\text{C}(2)$ смещены от средней плоскости атомов $\text{O}(1)$, $\text{C}(9)$, $\text{C}(10)$, $\text{C}(4)$ и $\text{C}(3)$ на $-0,647(2)$ Å. При изменении величины торсионного угла $\text{C}(2)\text{—C}(3)\text{—C}(4)\text{—C}(11)$ от $-80,2(2)^\circ$ в клатрате EtOAc до $149,1(2)^\circ$ в несольватированном кристалле образуется короткий внутримолекулярный контакт между *син*-метильными группами $\text{C}(18)\dots\text{C}(19)$, равный $2,494$ Å.

На рис. 4 показана молекулярная упаковка в несольватированной форме соединения **2**, образовавшейся в результате самопроизвольной структурной перестройки. Как можно видеть, терминальные гидроксильные группы, ранее участвующие в образовании ячейки $[\text{OH}]_6$, теперь образуют водородную связь с кислородом эфира молекулы, удаленной на одну трансляцию a , так что вдоль a образуются бесконечные цепочки по типу "голова—хвост". Далее кристалл консолидируется с помощью OH -группы **2**, расположенной ближе к центру. Две соседние цепочки, построенные по принципу "голова—хвост", относящиеся к винтовой оси 2_1 вдоль оси a , связаны дважды на каждую трансляцию вдоль a множеством водородных межмолекулярных связей от обеих OH -групп **2**. Длины связей $\text{O}(3)\text{—H}\dots\text{O}(1)$ (эфир) и $\text{O}(2)\text{—H}\dots\text{O}(3)\text{—H}$ $2,823(2)$ и $2,787(2)$ Å соответственно. Причем первая практически линейная, а другая изогнута (см. табл. 4б). Интересно, что в отсутствие стабилизирующих взаимодействий хозяин—гость в **2** в отличие от **1** при сублимации происходит самопроизвольная структурная перестройка. Это может быть связано с более плотной упаковкой [16] в несольватированной орторомбической форме, которая более приспособлена к существующей схеме чередующихся водородных связей, описанной выше. Тот факт, что перестроенная форма

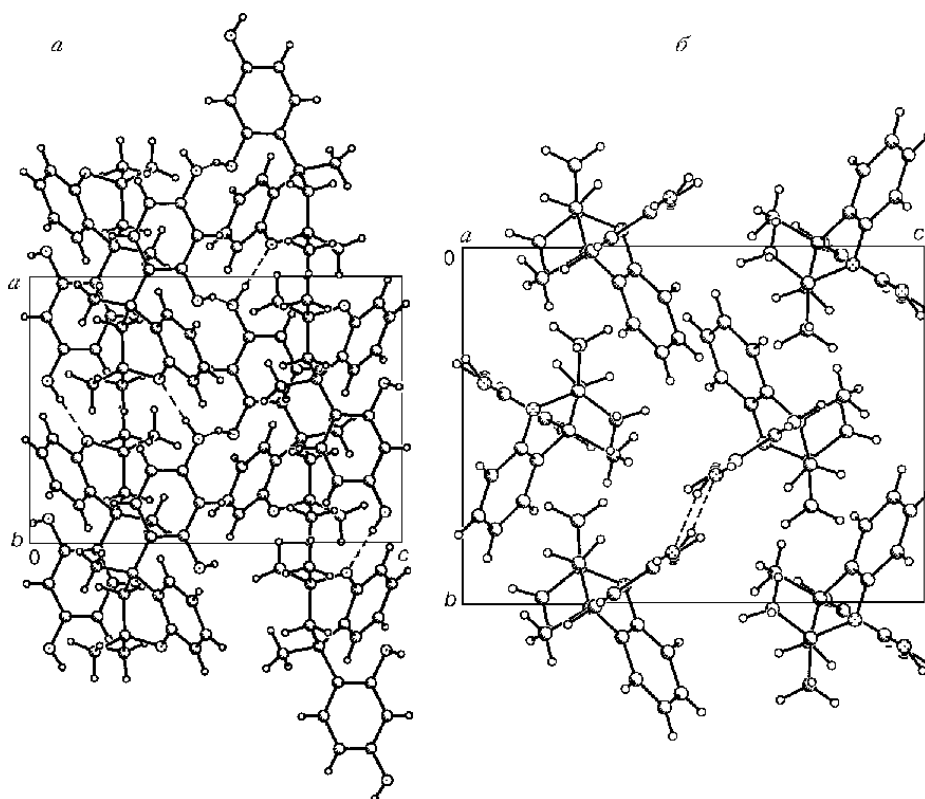


Рис. 4. Виды, изображающие молекулярную упаковку в структурно перестроенной орторомбической форме **2** (а) на плоскость *ac* и вдоль *a* (б)

соединения **1** (полученная посредством диастереоизомерных ω -камфанатов [15]), которая также является орторомбической [11] и несольватированной, не образуется спонтанно при сублимации рацемата, почти определенно свидетельствует о более слабой консолидации межмолекулярных $\text{OH}\cdots\text{O}$ водородных связей в этой форме по сравнению с ромбоэдрической формой **1** с "пустой клеткой" (превосходя любые преимущества более плотной упаковки). В соответствии с отмеченным изменением силы водородной связи в ИК спектрах вблизи 3435 и 3290 см^{-1} наблюдаются полосы $\nu(\text{OH})$ (КВг таблетки) от орторомбической и несольватированной ромбоэдрической форм **1** соответственно.

В заключение следует отметить, что сообщение Джонсона [12] о новом синтезе хозяина **2** представляет очень яркий пример здравого выбора и успешной модификации известной родительской молекулы хозяина — соединения Дианина. Однако истинная клатратная, или клеточная, природа кристаллических соединений включения, образованных **2**, не была достоверно установлена до настоящего времени.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4-(2,4-Дигидроксифенил)-2,2,4-триметилхроман **2** был приготовлен путем катализа газообразным HCl при добавлении резорцина, 1,3-дигидроксибензола к 2,2,4-триметилхроману [3] согласно [12]. Структура **2** была подтверждена ЯМР на ядрах ^1H (360 МГц, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$), $\delta = 0,90$ (s, 3H), 1,29 (s, 3H), 1,73 (d, 1H, J , 14,1 Гц), 1,76 (s, 3H), 3,21 (d, 1H, J , 14,1 Гц), 6,11 (dd, 1H, J , 8,5_s, 2,5 Гц), 6,39 (d,

1H, J , 2,5 Гц), 6,46 (d , 1H, J , 8,5₅ Гц), 6,77 (dd , 1H, J , 8,1₅, 1,3₅ Гц), 6,89 (ddd , 1H, J , 7,8, 7,2, 1,3₅), 7,12 (ddd , 1H, J , 8,1₅, 7,2, 1,7 Гц), 7,24 (dd , 1H, J , 7,8, 1,7 Гц), 8,24 (s , 1H), 8,57 (s , 1H), ¹³C (90 МГц, (CD₃)₂CO), δ = 27,2; 29,2; 31,6; 39,3; 45,2; 75,5; 104,6; 106,6; 118,5; 120,3; 125,9; 128,1; 129,9; 130,5; 131,0; 154,6; 157,0; 157,7; масс-спектрометрией m/z M⁺ 284, (M—CH₃)⁺ 269 (основной пик); ИК (КВг таблетки) EtOAc аддукт **2**, в области ν (OH) наблюдается характерная широкая полоса вблизи 3290 см⁻¹, перекрывающаяся более острой полосой вблизи 3390 см⁻¹. (В самом клатрате EtOAc **1** наблюдается поглощение ν (OH) от гексамера [OH]₆ при 3290 см⁻¹ ($\Delta\nu \frac{a}{\sqrt{2}}$ около 190 см⁻¹)). Интересно, что в несольватированном **2**

($T_{пл}$ = 181—182°C), полученном сублимацией (двойной) в вакууме (при 0,1 мм рт. ст.), наблюдаются (КВг таблетки) два хорошо разрешенных максимума при 3391 и 3303 см⁻¹, исчезновение характерной ширины при 3290 см⁻¹, что свидетельствует об отсутствии гексамерной ячейки в несольватированной форме, как описано в тексте.

При перекристаллизации несольватированного **2** из приблизительно эквимольной смеси толуола и диметилацетилендикарбоксилата получен изоморфный клатрат: $R\bar{3}$, a = 27,408(7) и c = 10,657(3) Å, Z = 18 (хозяин), предпочтительный гость, толуол, сильно разупорядочен; отношение **2** к толуолу около 6:1.

Кристаллические структуры **2** и **3** определены при 123 К на дифрактометре Bruker IК SMART CCD, оборудованном низкотемпературной приставкой Oxford

Т а б л и ц а 1

Данные о кристаллических модификациях изученного хозяина **2** и **3**

Модификация	2	3
1	2	3
Наличие гостя	1 молекула этилацетилена на 6 молекул хозяина	Гостя нет
Эмпирическая формула	C ₁₈ H ₂₀ O ₃ *	C ₁₈ H ₂₀ O ₃
M	284,34*	284,34
Температура, К	123(1)	123(1)
Длина волны, Å	0,71073	0,71073
Кристаллическая система	Ромбоэдрическая	Орторомбическая
Простр. группа	$R\bar{3}$	$P2_12_1$
Размеры элементарной ячейки: a , Å	27,222(3)	9,9031(15)
b , Å	27,222(3)	10,599(3)
c , Å	10,727(2)	13,501(4)
Объем, Å ³	6884(2)	1417,1(6)
Z	18	4
Плотность(вычисл.), г/см ³	1,235*	1,333
Коэффициент поглощения, мм ⁻¹	0,083	0,089
$F(000)$	2736*	608
Размер кристалла, мм ⁻¹	0,40 × 0,40 × 0,40	0,10 × 0,10 × 0,05
Область θ сбора данных	1,50 до 28,28°	2,44 до 28,27°
Область индексов	-36 TM h TM 36	-13 TM h TM 13

О к о н ч а н и е т а б л . 1

1	2	3
	-35 TM k TM 36	-14 TM k TM 14
	-14 TM / TM 13	-17 TM / TM 17
Число отражений	24992	15768
Независимых отражений	3754 [$R_{\text{int}} = 0,0210$]	3453 [$R_{\text{int}} = 0,0519$]
Полнота по θ_{max} , %	98,9	99,3
Данные / ограничения / параметры	3754 / 0 / 212	3453 / 0 / 201
GOOF	1,012	1,017
R-индексы ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0581$ $wR^2 = 0,1912$	$R_1 = 0,0457$ $wR^2 = 0,0888$
$R_{\text{инд}}$ (все данные)	$R_1 = 0,0636$ $wR^2 = 0,1962$	$R_1 = 0,0641$ $wR^2 = 0,0956$
Остаточные экстремумы, $e \cdot \text{Å}^{-3}$	1,110 и -0,280	0,222 и -0,210

Cryosystems Cryostream Cooler. Расстояние от кристалла до детектора 4,870 см, и детектор был расположен под углом $2\theta = -28^\circ$. Для **2** и **3** данные номинально покрывают сферу в обратном пространстве с использованием рамок ω -сканирования шириной $0,3^\circ$, 30 других рамок, начинающихся при четырех различных положениях φ ; 640 рамок при 0° , 470 рамок при 90° , 640 рамок при 180° и 470 рамок при 270° . Разложение кристалла контролировали путем повторения первых 50 экспозиций в конце сбора данных и анализе эквивалентных отражений. Никаких поправок на разложение кристалла не делалось. Масштабирующие поправки на площадь детектора выполнялись с помощью SADABS [17, 18]. Эта поправка использовалась для масштабирования рамок данных и коррекции поглощения первичного пучка на кристаллодержателе. Коррекция на поглощение первичного пучка кристаллом не применялась и поэтому коэффициент трансмиссии не приводится. Область захвата **2** и **3** была свыше 98,9% для независимых отражений до $28,3^\circ$ по θ .

Обработка данных выполнялась с помощью SAINT [19]. Обе структуры определяли прямыми методами и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 с помощью SHELXTL-97 [20]. Атомы водорода гидроксильных групп **2** и **3** были найдены на разностной карте, и их позиционные параметры и $U_{\text{изо}}$ уточняли без ограничений. Положение оставшихся атомов водорода определяли геометрически с учетом модели перескоков (включающей свободное вращение относительно связей C—C метильной группы), причем $U_{\text{изо}}$ устанавливали в 1,2 раза больше (1,5 для метильной группы), чем $U_{\text{экр}}$ несущего атома. Абсолютная стереохимия **3** не определялась. Полные данные о кристаллической структуре приведены в табл. 2а и 2б. Некоторые длины связей и углы для **2** и **3** даны в табл. 3а и 3б соответственно.

Полные таблицы атомных координат (включая положения атомов, связанные с разупорядоченным EtOAc гостем в **2**), температурные анизотропные факторы, координаты атомов водорода, все длины связей, углы и торсионные углы можно найти в дополнительных табличных данных. Кристаллографические информационные файлы (CIF), включая наблюдаемые и вычисленные структурные факторы для **2** и **3**, можно получить у авторов.

Т а б л и ц а 2а

Атомные координаты ($\times 10^4$) и параметры эквивалентного изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **2** ($U_{\text{экв}}$ определяется как одна треть от следа ортогонального U^{ij} тензора)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
O(1)	5770(1)	676(1)	4641(1)	14(1)	C(10)	5474(1)	199(1)	2613(2)	12(1)
O(2)	4518(1)	979(1)	1236(1)	18(1)	C(11)	5340(1)	884(1)	1239(2)	12(1)
O(3)	6076(1)	2180(1)	-1454(1)	21(1)	C(12)	5052(1)	1158(1)	791(2)	13(1)
C(2)	5553(1)	1053(1)	4287(2)	14(1)	C(13)	5291(1)	1589(1)	-97(2)	14(1)
C(3)	5017(1)	711(1)	3514(2)	14(1)	C(14)	5825(1)	1752(1)	-583(2)	14(1)
C(4)	5091(1)	444(1)	2307(2)	12(1)	C(15)	6113(1)	1477(1)	-203(2)	14(1)
C(5)	5508(1)	-187(1)	1797(2)	16(1)	C(16)	5868(1)	1053(1)	699(2)	14(1)
C(6)	5835(1)	-433(1)	2058(2)	17(1)	C(17)	4497(1)	-56(1)	1955(2)	16(1)
C(7)	6139(1)	-300(1)	3172(2)	17(1)	C(18)	5401(1)	1223(1)	5519(2)	19(1)
C(8)	6110(1)	73(1)	4006(2)	15(1)	C(19)	6029(1)	1572(1)	3638(2)	18(1)
C(9)	5782(1)	325(1)	3727(2)	13(1)					

Т а б л и ц а 2б

Атомные координаты ($\times 10^4$) и параметры эквивалентного изотропного смещения ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) для **3** ($U_{\text{экв}}$ определяется как одна треть от следа ортогонального U^{ij} тензора)

Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$	Атом	x	y	z	$U_{\text{экв}}$
O(1)	8840(1)	511(1)	8472(1)	18(1)	C(10)	6944(2)	-945(2)	8408(1)	17(1)
O(2)	5940(1)	1260(1)	9531(1)	19(1)	C(11)	4762(2)	244(2)	8220(1)	16(1)
O(3)	1108(1)	1406(1)	9526(1)	24(1)	C(12)	4730(2)	949(2)	9104(1)	16(1)
C(2)	8436(2)	1017(2)	7499(1)	18(1)	C(13)	3510(2)	1330(2)	9536(1)	18(1)
C(3)	6893(2)	1128(2)	7477(1)	17(1)	C(14)	2299(2)	1000(2)	9094(1)	17(1)
C(4)	6110(2)	-104(2)	7715(1)	17(1)	C(15)	2292(2)	281(2)	8240(2)	21(1)
C(5)	6448(2)	-2123(2)	8707(2)	22(1)	C(16)	3520(2)	-83(2)	7820(1)	20(1)
C(6)	7172(2)	-2911(2)	9326(2)	26(1)	C(17)	5848(2)	-824(2)	6741(1)	23(1)
C(7)	8417(2)	-2527(2)	9686(1)	23(1)	C(18)	9025(2)	189(2)	6682(1)	23(1)
C(8)	8938(2)	-1372(2)	9400(1)	20(1)	C(19)	9066(2)	2318(2)	7468(2)	25(1)
C(9)	8219(2)	-607(2)	8752(1)	16(1)					

Т а б л и ц а 3а

Некоторые длины связей (\AA) и углы (град) для **2**

O(1)—C(9)	1,381(2)	C(3)—C(4)—C(11)	111,41(13)
O(1)—C(2)	1,467(2)	C(10)—C(4)—C(17)	108,00(13)
O(2)—C(12)	1,367(2)	C(3)—C(4)—C(17)	107,03(13)
O(3)—C(14)	1,379(2)	C(11)—C(4)—C(17)	111,08(13)
O(2)—H(2A)	0,84(3)	C(6)—C(5)—C(10)	122,33(16)
O(3)—H(3A)	0,79(3)	C(5)—C(6)—C(7)	119,27(16)
C(9)—O(1)—C(2)	117,23(12)	O(1)—C(9)—C(10)	123,77(14)
O(1)—C(2)—C(3)	108,21(13)	O(1)—C(9)—C(8)	115,28(14)
O(1)—C(2)—C(18)	104,66(13)	O(2)—C(12)—C(13)	120,34(14)
C(2)—C(3)—C(4)	115,65(13)	O(2)—C(12)—C(11)	117,82(15)
C(10)—C(4)—C(3)	107,67(13)	O(3)—C(14)—C(15)	118,70(15)
C(10)—C(4)—C(11)	111,45(13)	O(3)—C(14)—C(13)	121,36(15)
		C(12)—O(2)—H(2A)	115(2)
		C(14)—O(3)—H(3A)	111(2)

Т а б л и ц а 3б

Некоторые длины связей (Å) и углы (град) для 3

O(1)—C(9)	1,388(2)	O(1)—C(9)—C(8)	116,30(16)
O(1)—C(2)	1,474(2)	O(1)—C(9)—C(10)	122,09(16)
O(2)—C(12)	1,370(2)	O(2)—C(12)—C(13)	120,65(16)
O(3)—C(14)	1,385(2)	O(2)—C(12)—C(11)	117,75(15)
C(9)—O(1)—C(2)	115,65(13)	C(15)—C(14)—O(3)	121,19(16)
O(1)—C(2)—C(19)	104,13(14)	O(3)—C(14)—C(13)	118,58(16)
O(1)—C(2)—C(18)	109,37(14)	C(12)—O(2)—H(2A)	107,7(13)
C(19)—C(2)—C(18)	110,24(15)	C(14)—O(3)—H(3A)	111,3(17)
O(1)—C(2)—C(3)	108,44(14)		

Т а б л и ц а 4а

Водородные связи для 2 (Å, град)

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O(2)—H(2A)...O(1) ⁱ	0,84(3)	1,96(3)	2,7337(18)	152(3)
O(3)—H(3A)...O(3) ⁱⁱ	0,79(3)	1,97(3)	2,7573(14)	174(3)

Примечание. Преобразования симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: ⁱy + 1/3, -x + y + 2/3, -z + 2/3; ⁱⁱy + 1/3, -x + y + 2/3, -z - 1/3.

Т а б л и ц а 4б

Водородные связи для 3 (Å, град)

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O(2)—H(2A)...O(3) ⁱ	0,92(2)	1,92(2)	2,7869(19)	157(2)
O(3)—H(3A)...O(1) ⁱⁱ	0,86(3)	1,97(3)	2,8228(19)	176(2)

Примечание. Преобразования симметрии, используемые для генерации эквивалентных атомов: ⁱx + 1/2, -y + 1/2, -z + 2; ⁱⁱx - 1, y, z.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.P. Dianin, *J. Russe. Phys. Chem. Soc.*, 1914, **46**, 1310.
2. For a recent review see, e.g., P. Finocchiaro and S. Failla in, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6, ed. D.D. MacNicol, F. Toda and R. Bishop, Pergamon Press, Oxford, 1996, ch. 18, p. 618 – 627.
3. See, e.g., W. Baker, A.J. Floyd, J.F.W. McOmie, G. Pope, A.S. Weaving and J.H. Wild, *J. Chem. Soc.*, 1956, 2010.
4. J.L. Flippen, J. Karle and I.L. Karle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1970, **92**, 3749; J.L. Flippen and J. Karle, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 3566.
5. J.A. Ripmeester, *J. Inclus. Phenom.*, 1983, **1**, 87; see also, E. Zaborowski and S. Vega, *Molec. Phys.*, 1993, **78**, 703 [²H NMR, and energy calculations].
6. A.A. McConnell, D.D. MacNicol and A.L. Porte, *J. Chem. Soc. (A)*, 1971, 3516.
7. F. Imashiro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 2231.
8. M. Zakrzewski and M.A. White, *Condens. Matter News*, **2**, 7 (*Chem. Abstr.*, 1993, **118**, 233 157b).
9. M. Davies and K. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 1968, **64**, 529; J.S. Cook, R.G. Heydon and H.K. Welsh, *J.C.S. Faraday II*, 1974, 1591; P. Dansas and P. Sixou, *Mol. Phys.*, 1976, **31**, 1319.

10. P.C. Goswami, P. de Mayo, N. Ramnath, G. Bernard, N. Omkaram and Y.-F. Wong, *Can. J. Chem.*, 1985, **63**, 2719.
11. See for example D.D. MacNicol in, *Inclusion Compounds*, Vol. 2, ed. J.L. Atwood, J.E.D. Davies and D.D. MacNicol, Academic Press, London, 1984, ch. 1, p. 12 – 29; D.D. MacNicol, J.J. McKendrick and D.R. Wilson, *Chem. Soc. Rev.*, 1978, **7**, 65.
12. C.K. Johnson, Fr. Patent 1530511, 1968; and *Chem. Abs.*, 1969, **71**, 13 717.
13. F.B. Wilson, Ph.D. Thesis, Glasgow University, 1971.
14. F. Imashiro, M. Yoshimura, T. Fujiwara, *Acta Crystallogr.*, 1998, **C54**, 1357 [structure of unsolvated form of **1** from dodecane].
15. B.J. Brienne and J. Jacques, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2349.
16. For the close packing principle see, A.I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, London, 1973.
17. R.H. Blessing, *Acta Crystallogr., Part A*, 1995, **51**, 33.
18. G.M. Sheldrick, SADABS, 1997, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA.
19. SMART V5.051 and SAINT V5.00, Area detector control and integration software, 1998, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA.
20. G.M. Sheldrick, SHELXTL-97 V5.10, 1997, Bruker AXS Inc., Madison, WI-53719, USA.

Университет Глазго
Глазго, Великобритания
Вэлвин, Херц, Великобритания
E-mail: davencn@chem.gla.ac.uk

Статья поступила
11 февраля 1999 г.
